



TITLE:

2.混晶の格子振動の赤外及びラマンスペクトル(講義ノート,「非周期系物性の基礎理論」基研研究会報告)

AUTHOR(S):

三石, 明善

CITATION:

三石, 明善. 2.混晶の格子振動の赤外及びラマンスペクトル(講義ノート,「非周期系物性の基礎理論」基研研究会報告). 物性研究 1967, 8(6): F12-F26

ISSUE DATE:

1967-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/86092>

RIGHT:

2. 混晶の格子振動の赤外及びラマンスペクトル

阪大工応物 三 石 明 善

混晶の格子振動を調べる実験方法として

- (i) 赤外スペクトル
- (ii) ラマンスペクトル
- (iii) フォノンを伴った電子的せん移のスペクトル
- (iv) フォノンを伴った電子のトンネル現象
- (v) 中性子回折

などがあるがいずれもまだ報告された実験結果は少ない。常温で安定な混晶が少なく良質な単結晶が作りにくいことも一つの理由であろう。

ここでは主に赤外とラマンスペクトルを中心にして混晶の格子振動の実験を述べてみたい。実験的に取上げられている問題は $A_xB_{1-x}C$ の形の混晶において

- (1) 単音子スペクトル：ACとBCの Γ 点のTO又はLOモードがどのように変化するか。
- (2) 多音子スペクトル：AC, BCの多音子スペクトルがどのように変化するか。
- (3) 局在振動：不純物濃度を増やしていった場合、濃度が小さい場合の局在振動スペクトルがどのように変化するか、また混晶そのものの局在振動はどうなるか。

などである。

赤外スペクトルの場合(1)の実験は薄膜の透過測定が行なえれば一番直接的であるが、試料の関係で反射測定で行なわれる場合が多い。(3)は不純分濃度が大きくなるとやはり透過測定は困難になるが、倍振動の $2\omega_{10c}$ は測定できる。ラマン効果の場合はレーザーを励起光源にすれば数mm角以上の良質の結晶が得られればよい。

混晶を作った場合果してそれが一様に均質に混晶になっているかを調べる必要がある。普通X線で格子常数の変化を求める方法が採られる。混晶の場合ACの格子常数からBCのに連続的に変化する。ほかに、光学的にエネルギーギャ

ップを測ったり，ルミネッセンスのあるものはその変化を測ったりして徐々に AC の値から BC の値に変わるか否かをみる。困難なのは混晶の濃度の値で化学分析・分光分析・質量スペクトルによる分析など考えられるが，混晶を作る前の両成分の仕込み量をとっている場合が多い。

1. 単音子スペクトル

AC, BC という形の二原子格子はそれぞれ TO (Γ) と LO (Γ) モードをもっている。その振動数を $\omega_T(AC)$, $\omega_L(AC)$ のように書いた場合， $A_x B_{1-x}C$ の混晶にすることによって TO 又は LO モードのいずれかに注目した場合，次の三つの場合が生じる：

- (a)：任意の X に対して常にただ一つのバンドが現われ，その振動数 ω は X と共に $\omega(AC)$ と $\omega(BC)$ の間を linear に変化する（融合型）。
- (b)： $\omega(AC)$ と $\omega(BC)$ の両方のバンドが現われ（新しいバンドも現われる）その相対強度は X と共に変化する。
- (c)：(a) と同様だが途中で不連続に変化する。

(a) の型に属するのは $\text{NaCl}-\text{KCl}$,¹³⁾ $\text{KCl}-\text{RbCl}$,^{13) 14)} $\text{KCl}-\text{KBr}$,¹⁴⁾ $\text{KCl}-\text{TlCl}$,¹³⁾ $\text{LiF}-\text{LiF}$,^{6) 7) 16)} $\text{NiO}-\text{CoO}$,²⁰⁾ $\text{GaSb}-\text{GaAs}$,⁶⁾ $\text{SrF}_2-\text{BaF}_2$,¹⁹⁾ $\text{CaF}_2-\text{SrF}_2$,¹⁹⁾ などの混晶である。

才 1 図は筆者らの測定した $\text{KCl}-\text{RbCl}$ の混晶の蒸着膜の赤外透過曲線および ω_T とモル濃度 X との関係である。¹⁴⁾ 濃度は仕込み量をとっている。 ω_T は X と共に直線的に変化する。

才 2 図は $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ と $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ の一次のラマン効果の結果である。¹⁹⁾ (CaF_2 型格子では赤外活性な F_{1u} モードとラマン活性な F_{2g} モードがある。 F_{2g} モードでは陽イオンは静止していて F^- が反対位相で振動している)。この場合も ω は X と共に直線的に変化している。混晶にすることによってほかにラマン活性になるモードがありそうに思われるが，測定にはかかっていない。バンドの半値巾は才 3 図のように $X=0.5$ で最大になる。これは定性的にはフォノンの decay に対する k 選択則が破れるため寿命が短くなるから当然と考えられる。

ω と X の関係は上記の混晶に対して, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ⁶⁾に対してわづかに上に凸になっている以外はすべて直線的に変化している。

(b)の型に属するものとして $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InAs}_x\text{B}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ がある。才4図に $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ の反射スペクトルの X による変化を,⁷⁾才5図に $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ についての結果¹¹⁾を示す。いずれの場合にも二つのバンドが現われ, その相対強度は X と共に変化している。また若干の構造も現われている。両者の違いは高波数側のバンドで最も強いバンドがGa化合物の場合 X と共に短波数側に移行したのが, Cd化合物の場合逆に高波数側に移行すること, 及び低波数側のバンドで強い方のバンドがGa化合物で短波数側にあるのがCd化合物では高波数側にあうことである。 $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ の場合, 測定に用いられた分光装置が 35μ までの波長に限られていたのでInPのバンドしか測れていないが, Ga化合物の場合と全く同様な変化がみられている。⁵⁾

(c)の形に属するものは現在の所 $L_i^6\text{H}-L_i^6\text{D}$ に関するものしか知られていない。才6図は ω の濃度依存性で,¹⁶⁾ $L_i\text{H}$ にDを混ぜてゆくと ω は直線的に減少してくるが, Dが5%入ると突然 ω が減少して $L_i\text{D}$ の値になり, その後はほぼ一定の値をとる。

これらの現象を説明するのにいろいろなモデルが考えられている。まづ融合型の場合は疑似結晶モデル(Virtual crystal model)で ω が直線的に変化することは示される。即ち $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ の結晶で純粋なAC, BCの結晶の場合の力の常数を f_{AC} , f_{BC} と書けば換算質量を

$$M_x^{-1} = xM_A^{-1} + (1-x)M_B^{-1} + M_C^{-1}$$

結合力を

$$f_x = xf_{\text{CA}} + (1-x)f_{\text{CB}}$$

とおいて

$$\omega_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_x}{M_x}}$$

と求められる。

自己主張型の場合は勿論このような簡単なモデルでは振動数が少なくとも

二つ現われることは説明できない。Pearson⁸⁾は $GaAs_xP_{1-x}$ に対して (1) As と P はランダムに陰イオンのサイトに成分化に応じて分布する。(2) 同種のイオンはすべて同位相で振動するとの二つの仮定で、オ二近接イオンまでの相互作用を考え運動方程式：

$$Ga : m_g \ddot{u}_g = -x F_a (u_g - u_a) - (1-x) F_p (u_g - u_p)$$

$$As : m_a \ddot{u}_p = -F_p (u_p - u_g) - (1-x) F_s (u_p - u_a)$$

$$P : m_p \ddot{u}_p = -F_p (u_p - u_g) - x F_s (u_p - u_a)$$

を解いて二つの解を得た。ここに F は力の常数で

$$\frac{F_a}{F_{a0}} = \frac{F_p}{F_{p0}} = \frac{F_s}{F_{s0}} = 1 - \theta x, \quad \theta = \text{定数}$$

と仮定する。 g, a, p は Ga, As, P イオンに対するサフィックスである。オ二近接イオン間の力の常数 F_s をパラメーターとして合せて実験的に求めた $\omega - x$ 曲線とのよい一致を得ている。

Barker⁷⁾らは更にこの考えを進めたモデルで $GaAs_xP_{1-x}$, $CdSe_xS_{1-x}$ ¹¹⁾ の反射曲線をかなりうまく解析している。また Langer¹²⁾らは 12 分子を単位胞とする一次元格子を考え、12 分子内で種々に x を変化して振動数分布を計算し実験と比較している。

$Li^6H - Li^6D$ の場合理論的説明は Hardy¹⁷⁾が行なっている。

2 多音子スペクトル

純粋な結晶ではフォノンスペクトルの種々の分枝の臨界点 (critical point) のフォノンの和又は差の結合モードによるスペクトル、いわゆる多音子スペクトルが現われる。このようなスペクトルが混晶でどのように変化するかについての実験が $GaAs_xP_{1-x}$ ⁸⁾, Ge_xSi_{1-x} ¹⁾, $CdSe_xS_{1-x}$ ¹⁰⁾ の赤外スペクトル及び $KCl-KBr$ の二次ラマン効果に対して行なわれている。オ7図は $GaAs_xP_{1-x}$ の二音子赤外吸収である。⁸⁾ 純粋な結晶に対するバンドの assignment が k 選択則が破れるのにそのままある濃度範囲までの混晶について trace できるのは興味あることである。中間の濃度では一般に構造が少なくなり、個々のバンドははっきりしなくなる。オ7図で 710 cm^{-1} のバンドは $GaAs$ 中の P の局在振動 (355 cm^{-1}) の倍振動で⁹⁾ P の濃度の増加と共に国のような変化をたどるわけである。

3. 局在振動の濃度依存性

混晶と関連した問題として AB 中の C による局在振動が濃度を増していった
 遂には $AB_x C_{1-x}$ という混晶と考えられるようになったとき、局在振動がどう
 変るかという問題と、 XY 結晶中の不純物原子 L の局在振動が $XY_x Z_{1-x}$ という
 混晶にしたときはどう変化するかという問題がある。前者の問題では単独不
 純物の局在振動の他に、pair の局在振動などが期待される。赤外吸収で測る
 場合不純物濃度が増すと吸収が強くなりすぎて透過測定は難しくなり、まだ広
 い濃度範囲での測定はない。⁹⁾ ラマン効果の方があまり不純物濃度が少ないと
 き以外は実験としてはむいている。(勿論一般に赤外とラマンでは異なったモ
 ードを検出する)。その興味ある一例は Ge 中の Si による局在振動の測定であ
 る。⁴⁾ 図8はその結果で 300 cm^{-1} のバンドは Ge の一次のラマン線である。
 約 400 cm^{-1} にみられるのが Si の局在モードで波数は

$$\omega = (389 \pm 2) + (0.5 \pm 0.1)C, \quad C: \text{濃度}$$

で与えられる。濃度が25%のものでははっきり現われているが、 $\sim 448\text{ cm}^{-1}$
 と $\sim 476\text{ cm}^{-1}$ に一對のバンドが1:2の強度比で存在する。これは Si の
 pair による局在振動と考えられ、濃度依存性もその考えを支持している。ま
 たこのスペクトルからみる限りでは $Ge_x Si_{1-x}$ の混晶は自己主張型のものであ
 る。

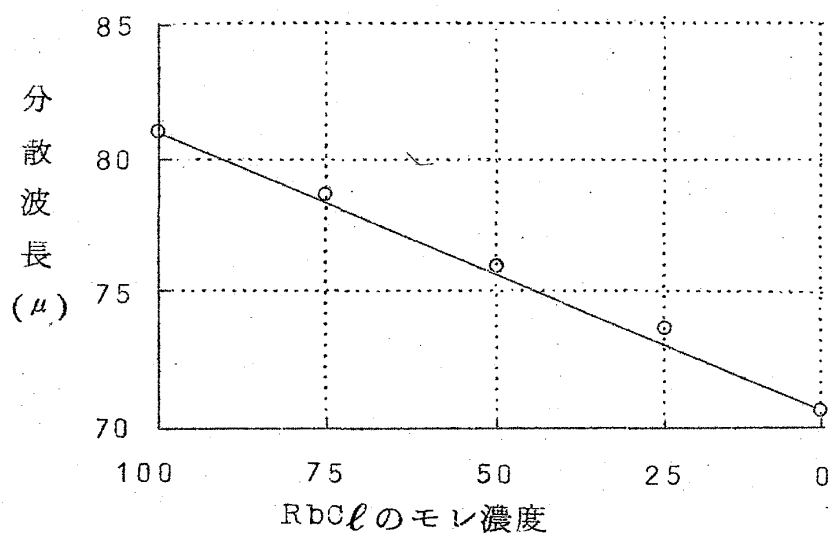
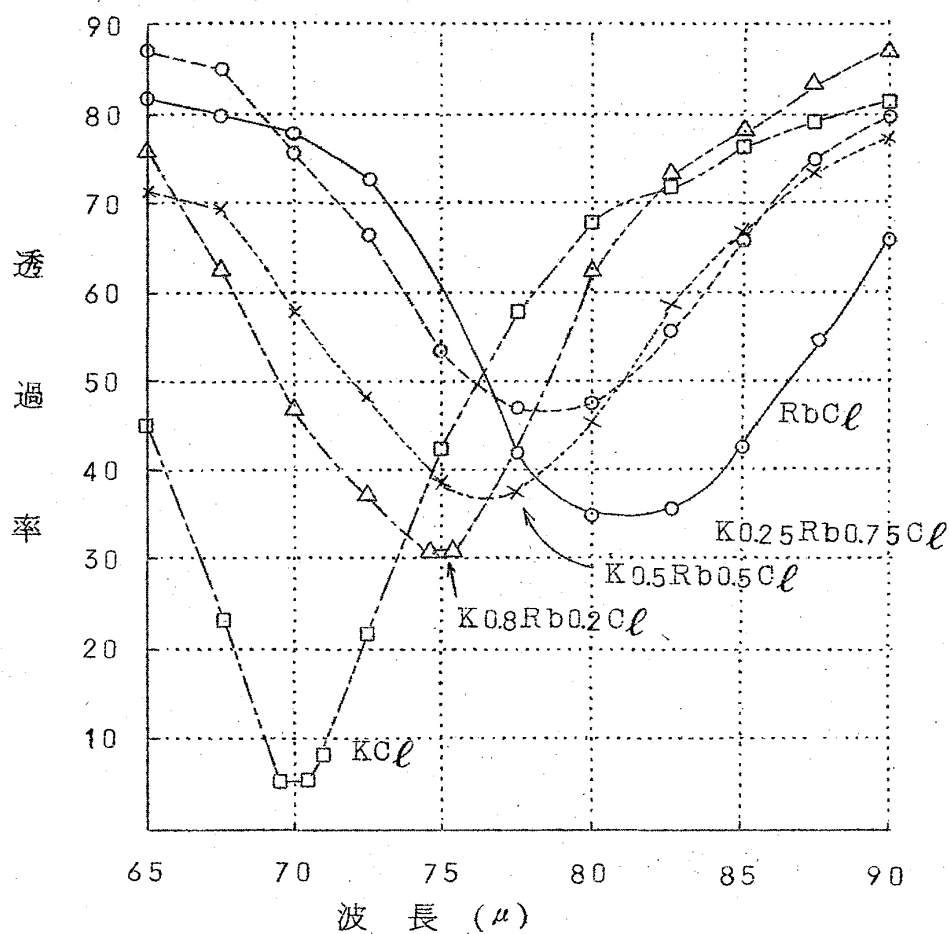
後の方の例としては Fritz らが混晶中の U 中心を測ったものがある。¹⁸⁾ 例え
 ば KCl に $RbCl$ を加えた場合 U 中心の赤外吸収は純粋な KCl の U 中心のバンド
 ν_0 の他に新たに $\nu_\alpha, \nu_\beta, \nu_\gamma, \nu_\delta, \nu_\epsilon$ の5本のバンドが ν_0 を中心
 にして現われる。 $\nu_\alpha, \nu_\beta, \nu_\gamma$ はその強度が Rb の濃度 C に比例し ν_δ, ν_ϵ
 ν_ϵ は C^2 に比例する。 ν_α と ν_β のバンドの強度比は2:1である。またこれ
 らのバンドは C と共に短波数側にシフトしバンド巾が広がる。 $\nu_\alpha, \nu_\beta, \nu_\gamma$
 ν_γ は混晶によって図9図のような変化をする。即ちイオン半径の大きいもの
 を少し入れると(例えば $KCl:Rb^+$) $\nu_\alpha < \nu_0 < \nu_\beta$, 逆にイオン半径の小
 さなものを入れると(例えば $RbCl:K^+$) $\nu_\alpha > \nu_0 > \nu_\beta$ になる。いずれのバ
 ンドも $H \rightarrow D$ で2シフトする。これらのことから ν_α, ν_β は U 中心の最近
 接イオンが一個不純物イオンで置換されて軸対称になり2本に分裂したバンド

三石 明 善

(大きな不純物が来ると軸方向で overlap が大きくなり ν_p の振動数は ν_o より大きくなる。小さい場合は逆に ν_r , ν_e は最近接に不純物イオンが 2 箇きた U 中心のバンドと考えられる。 ν_r は U 中心の才る近接イオンが不純物イオンと置換されたものによると考えられている。

以上混晶の赤外とラマンスペクトルの実験について目についた若干のものを取り上げてみた。まだ実験は少ないが、さらにデータが集積されれば混晶そのものの特性について、また純粋な成分化合物の性質についても有益な知見がえられる。

混晶の格子振動の赤外及びラマンスペクトル



才 1 図

KCl-RbCl 混晶の赤外吸収¹⁴⁾

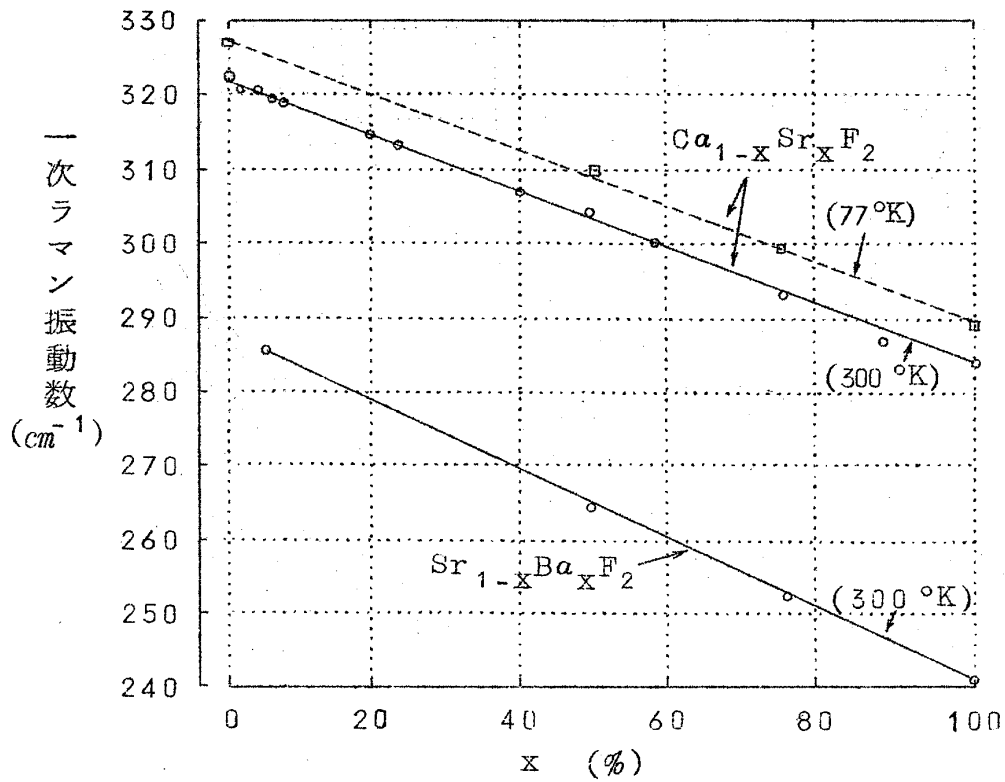


図 2

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ 及び $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ の一次ラマン効果¹⁹⁾

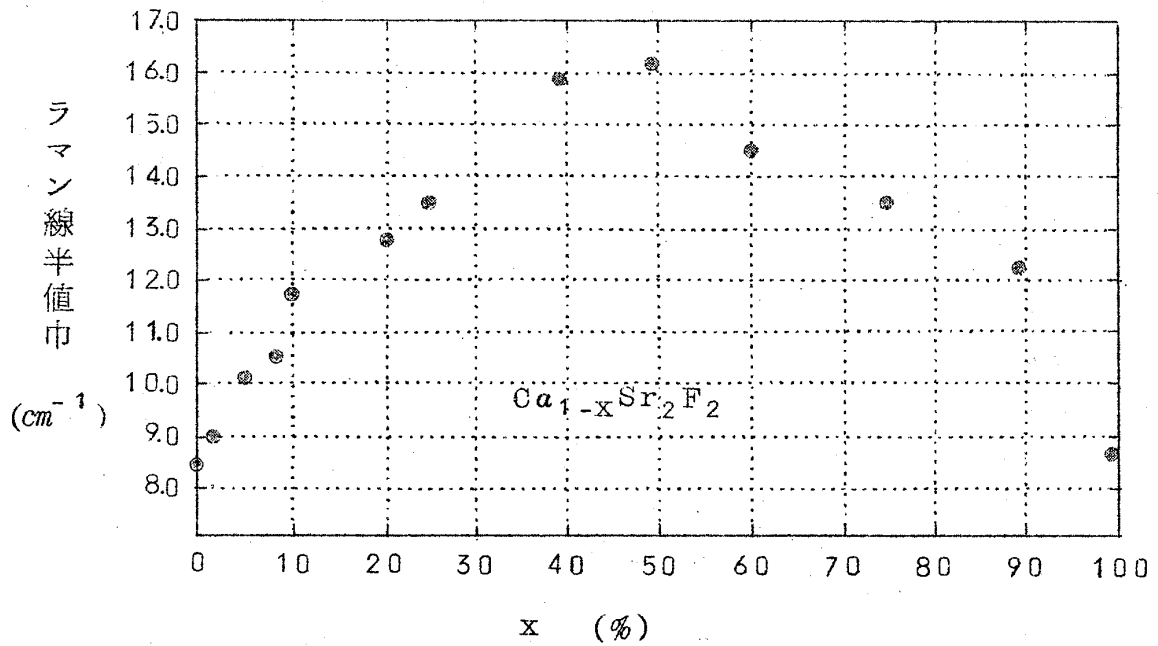
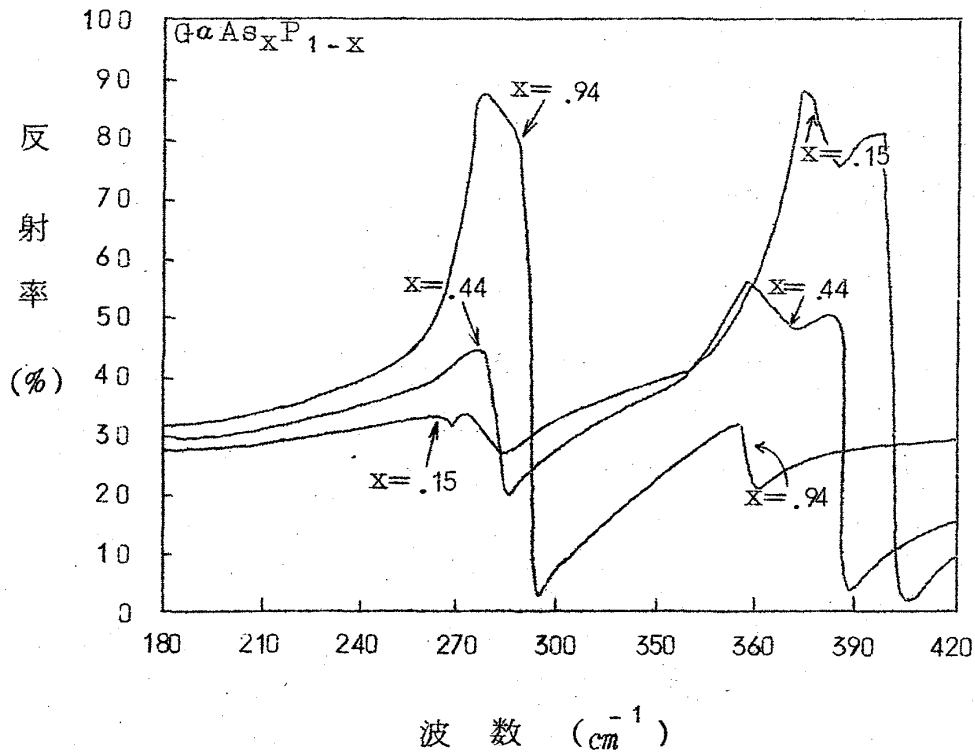
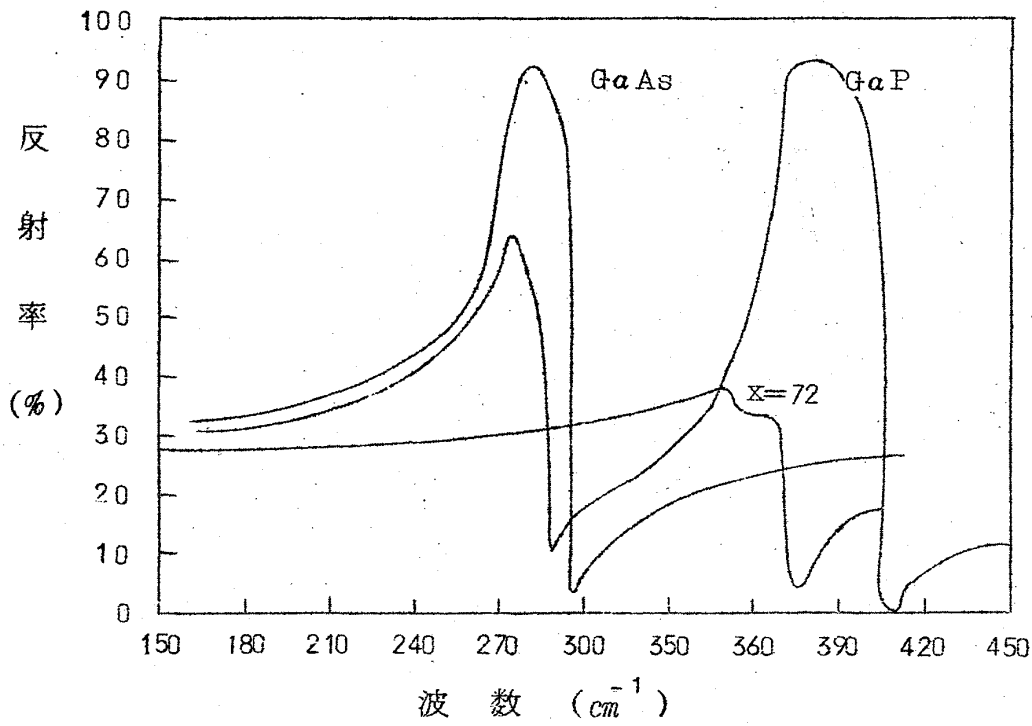


図 3

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ のラマン線の半値巾¹⁹⁾

混晶の格子振動の赤外及びラマンスペクトル



オ 4 図

$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ の赤外反射スペクトル⁷⁾

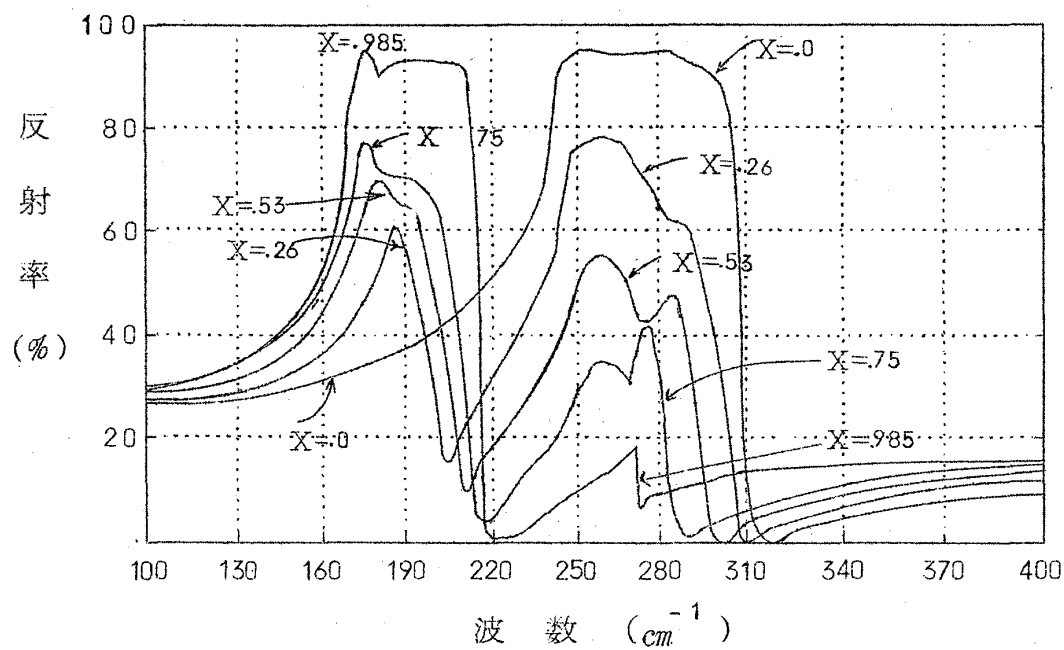


図 5

$\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ の赤外反射スペクトル¹¹⁾ (電気ベクトル // C 軸 15°K)

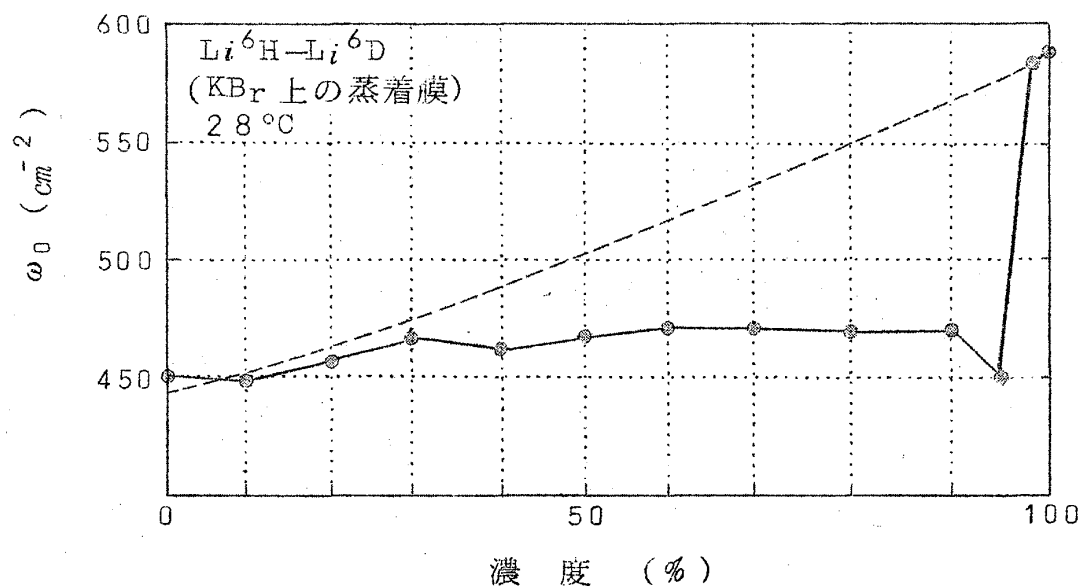


図 6

$\text{Li}^6\text{H-Li}^6\text{D}$ の混晶の分散振動数の濃度依存性¹⁶⁾

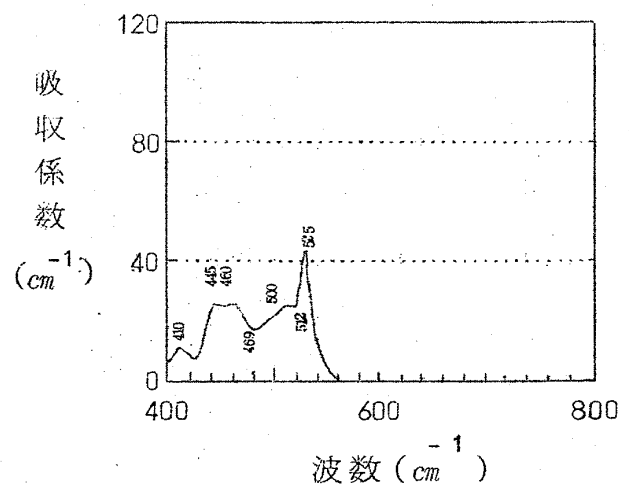
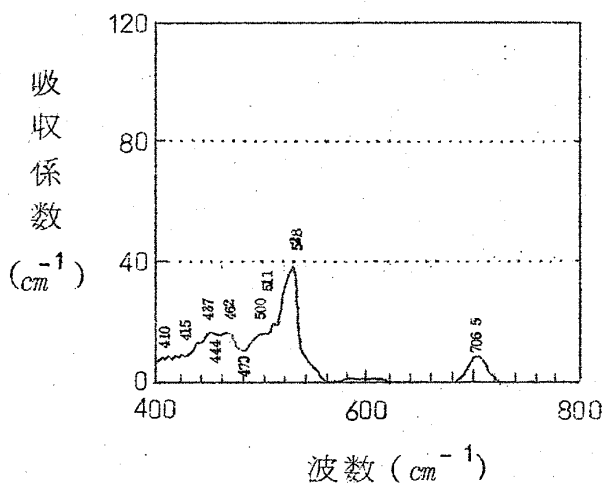
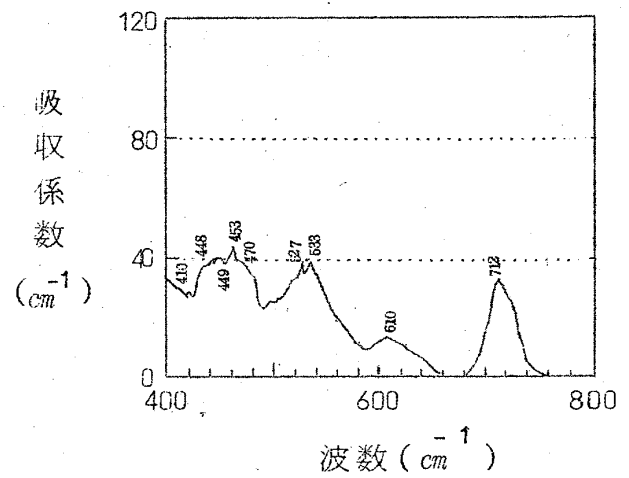
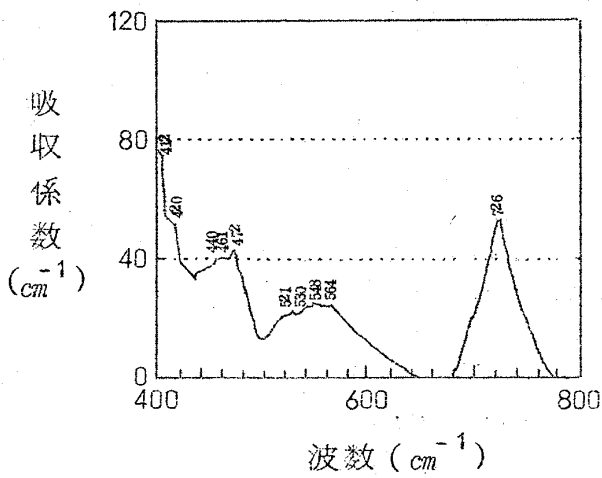
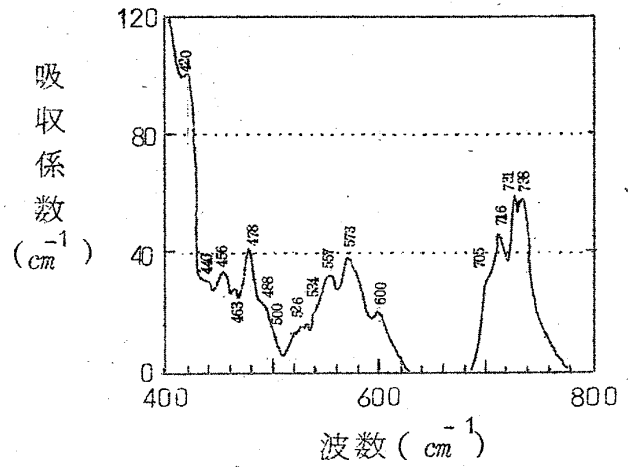
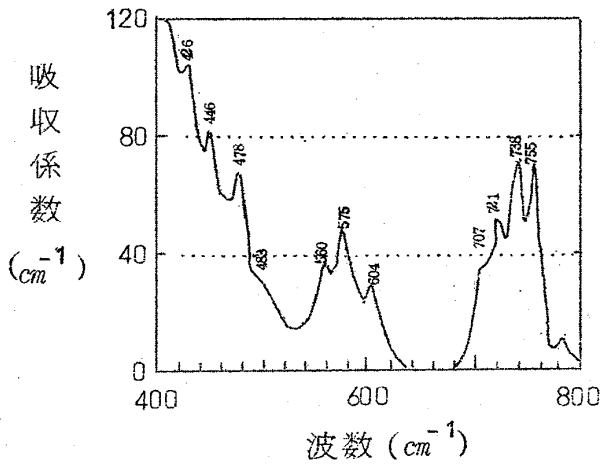
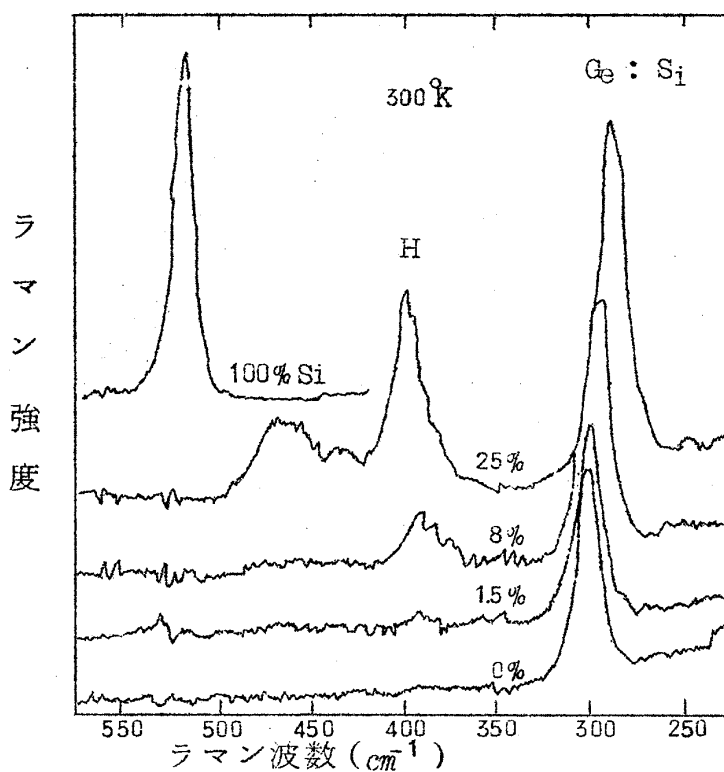


図 7

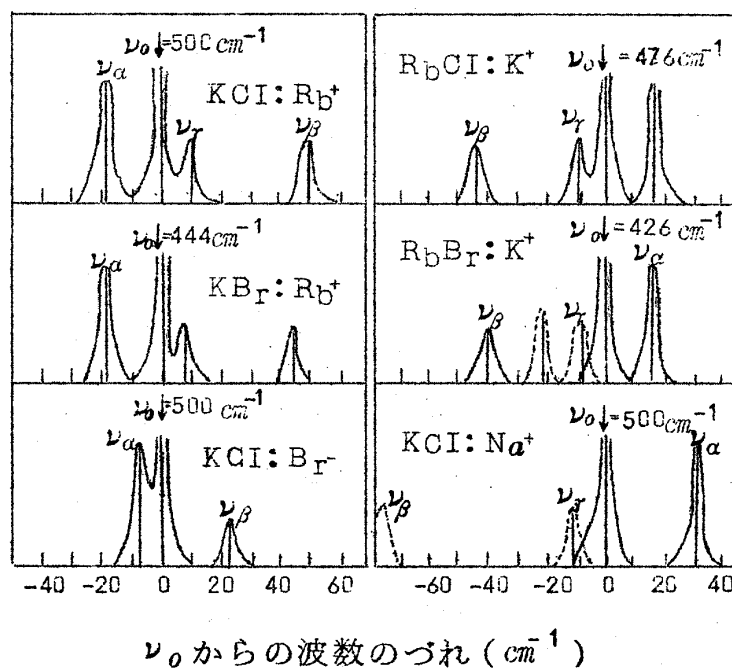
$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ の二音子吸収の変化⁸⁾



オ 8 図

ゲルマニウム中のシリコンによる局在振動のラマン効果⁴⁾

光
学
密
度



オ 9 図 混晶中の U 中心の赤外吸収¹⁸⁾
(ν_0 は純粋な結晶中の U 中心の吸収波数)

参考文献 (便宜上化合物によって分類)

IV-IV compound

- (1) "Lattice Vibration Spectra of Germanium-Silicon Alloys"
R. Braunstein, Phys. Rev., 130 879-887 (1963)
- (2) "Phonon Spectra of Ge-Si Alloys"
R.A. Logan, J.M. Rowell, and F.A. Trumbore, Phys. Rev.,
136 A1751-1755 (1964)
- (3) "Phonon Spectroscopy of Ge-Si Tunnel Heterojunctions"
J. Shewchun, Phys. Rev., 141 775-780 (1966)
- (4) "Raman Scattering by Local Modes in Germanium Rich
Si-Ge Alloys"
D.W. Feldman, M. Ashkin, and J.H. Parker, Jr., Phys. Rev.
Letters, 17 1209-12 (1966)

III-V compound

- (5) "Optische Untersuchungen an der halbleitenden Mischkr-
istallreihe $\text{In}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$ "
F. Oswald, Z. Naturf., 14a 374-379 (1959)
- (6) "Reststrahlen Frequencies for Mixed $\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ System"
R.F. Potter and D.L. Stierwalt, Proc. Intern. Conf. Phys.
Semicond. (Paris) 1111-1114 (1964)
- (7) "Infrared Lattice Vibrations in $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ Alloys"
H.W. Verleur and A.S. Barker, Jr., Phys. Rev., 149
715-739 (1966)
- (8) "Lattice Vibration Spectra of $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ Single Crystals"
Y.S. Chen, W. Shockley, and G.L. Pearson, Phys. Rev., 151
648-56 (1960)
- (9) "Localized Vibrational Mode Absorption of Phosphorus in
Gallium Arsenide"

三石明 善

W.G. Spitzer, J. Phys. Chem. Solids, 28 33-40 (1967)

II-VI compound

- (10) "Phonon Process in Mixed Crystals of $\text{CdS}_x\text{CdSe}_{1-x}$ "
M. Balkanski, R. Beserman, and J. M. Besson, Solid State Commun., 4 201-204 (1966)
- (11) "Optical Phonon in Mixed Crystals of $\text{CdSe}_y\text{S}_{1-y}$ "
H. W. Verleur and A. S. Barkers, Jr., Phys. Rev., 155 750-763 (1967)
- (12) "Phonon Coupling in Edge Emission and Photoconductivity of CdSe, CdS, and $\text{Cd}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})$ "
D. W. Langer, Y. S. Park, and R. N. Euwewa, Phys. Rev., 152 788-796 (1966)

Alkali Halides

- (13) "Reststrahlen von Mischkristallen"
F. Krüger, O. Reinkober, and E. Koch-Holm., Ann. Phys., 85 110-128 (1928)
(NaCl-KCl, KCl-RbCl, KCl-TlCl)
- (14) "Reststrahlen Frequencies for KCl-RbCl and KCl-KBr Mixed Crystals"
A. Mitsuishi, U.S.-Japan Cooperative Seminar on Far I.R. Spectroscopy (1965)
- (15) "Second Order Raman Spectra of Alkali-Halide Mixed Crystals"
A. I. Stekhanov and M. B. Eliashberg, Opt. Spectrosc., 10 174-7 (1961)
(KBr-KCl)
- (16) "Effect of Isotopic Composition on Lattice Vibration Absorption of Infrared Radiation in Ionic Crystals"

D.J.Montgomery and J.R.Hardy, Proc. Intn. Conf. Lattice Dynamics 491-5 (1965)

(LiIII-LiD, $\text{Li}^6\text{F}-\text{Li}^7\text{F}$)

- (17) "Infrared Lattice Absorption of Ionic Crystals Containing Finite Impurity Concentrations"

J.R.Hardy, Phys. Rev., 136 A1745-1750 (1964)

- (18) "Local Mode Absorption by U-Centers in Alkali-Halide Mixed Crystals"

W.Barth and B.Fritz, Phys. Stat. Solidi 19 515-524 (1967)

Other Ionic Crystals

- (19) "Raman Scattering from Mixed Crystals $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{F}_2$ and $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{F}_2$ "

R.K.Chang et al., Phys. Rev. Letters, 17 755-8 (1966)

- (20) "Infrared Properties of NiO and CoO and Their Mixed Crystals"

P.Z.Gielisse et al., J. Appl. Phys., 36 2446-2450 (1965)